复合材料学报 第23卷 第6期 12月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 6 December 2006

文章编号: 1000-3851(2006)06-0075-05

石英纤维析晶行为

邢建申, 王树彬*, 张 跃
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为了提高石英纤维/SiO_2复合材料的强度, 避免因石英纤维析晶而造成复合材料力学性能的降低, 本文中详细地研究了石英纤维的析晶行为。采用FT-IR技术测试了石英纤维的化学键结构, 应用DSC和XRD技术综合分析了石英纤维的析晶过程, 并结合SEM、TEM观察了石英纤维的析晶现象及产物。测试结果表明, 石英纤维结构中含有大量的Si—OH键; 析晶过程受结构重排控制较为明显, DSC曲线中存在明显的结构重排吸热峰。XRD测试显示, 石英纤维析晶产物为单一α-方石英相, 起始析晶温度为950 ℃, 1400 ℃左右达到析晶最大量, 温度明显低于石英玻璃的析晶温度。Si—OH键、杂质以及界面等因素是石英纤维析晶温度低于石英玻璃的主要原因。

关键词: 石英纤维; 析晶; 结构重排
中图分类号: TB484.5 **文献标识码**: A

Crystallization of quartz fiber

XING Jianshen, WANG Shubin*, ZHANG Yue
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the strength of the quartz fiber/SiO_2 composite, and escape the reduction of the mechanical property by crystallization of the quartz fiber, the crystallization is studied in detail. The chemical bond structure of the quartz fiber was examined by FT-IR, and the crystallization process of the quartz fiber was analyzed by DSC and XRD. The crystallization photograph and production were observed by SEM and TEM. The results indicate that there are some Si—OH bonds in the quartz fiber and the crystallization process is controlled by structure rearrangement which can be seen in the DSC curve. The crystallization starts at 950 ℃ and gets to the top at 1400 ℃. The XRD result shows that the product is only α-cristobalite, and the beginning temperature is lower than that of the bulk quartz glass. The Si—OH bond, impurity and phase interface are the important factors for the crystallization temperature of the quartz fiber to be lower than that of the quartz glass.

Keywords: quartz fiber; crystallization; structure rearrangement

石英纤维是一种高性能无机纤维, 具有优良的物理化学性能, 广泛应用于各种复合材料体系[1-4]。尤其是在航空航天领域, 作为透波复合材料的增强纤维, 它具有介电常数低和正切损耗小的优点, 并且具有弹性模量随温度升高而增加的罕见特性, 从而保证透波材料具有很高的透波率和一定的机械强度。

由于短切石英纤维、连续石英纤维和石英纤维编织体在复合材料中的应用越来越广泛, 纤维的特性对复合材料的力学性能、电性能和热性能的影响显得越来越重要。然而石英纤维是一种玻璃态材料, 处于热力学不稳定状态, 在高温下易析出方石英相。析出的方石英在温度涨落过程中存在着较大的体积效应, 导致纤维脆化、致使复合材料的力学性能大幅下降, 严重地制约了复合材料在高温下的使用。因此, 研究石英纤维的析晶行为, 分析石英纤维的析晶机理, 具有重要的科学意义和工程应用价值。

迄今为止, 许多研究者对块状石英玻璃的析晶过程、析晶机理及温度、气氛、杂质和制备方法的

收稿日期: 2006-01-18; **收修改稿日期**: 2006-04-27
通讯作者: 王树彬, 副教授, 主要研究方向为功能陶瓷薄膜和陶瓷基复合材料 E-mail: shubinwang@buaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

影响开展了大量的研究[5-8]。然而，对石英纤维析晶行为的研究很少见到报道[9]。本文中针对石英纤维析晶造成的复合材料整体性能降低问题，详细研究了石英纤维的析晶行为，分析了石英纤维析晶的影响因素，并深入探讨了石英纤维的析晶机理。

1　实　验

主要试验原材料为石英纤维，由北京航天材料与工艺研究所提供。热处理采用硅钼棒电炉在不同温度（950～1450 ℃）对石英纤维进行析晶热处理，升温速率 2 ℃/min，保温时间 1 h，随炉温冷却。

将热处理后的试样研磨成粉末，采用 D/max 2200PC(RIGAKU Japan) XRD 衍射仪(Cu 靶，40 kV，40 mA)进行析晶产物晶体结构测试。分别将热处理前后的石英纤维剪碎，制备成 KBr 压片，使用 AVATAR-360-FTIR(Nicolet)型傅立叶变换红外光谱仪测定石英纤维在中红外范围 4000～400 cm^{-1}的红外光谱。采用 ETZSCH DSC 404C 扫描示差量热分析，进行石英纤维的化学键结构测试。样品 9.00 mg，Al_2O_3参比物 25.00 mg，升温速率 20 K/min。采用 JSM-6300 扫描电镜和 H-800 透射电镜进行石英纤维析晶观察，并对析晶产物进行了衍射花样的标定。

2　结果与讨论

2.1　石英纤维化学键结构的测定

将原始纤维和经 700 ℃热处理后的纤维分别进行红外测试，结果如图 1 所示。1112 cm^{-1}吸收峰为 Si—O—Si 反对称伸缩振动特征峰，797 cm^{-1}和 476 cm^{-1}处的吸收峰分别为 Si—O—Si 对称伸缩振动与摇摆振动特征峰；3431 cm^{-1}与 1627cm^{-1}处的吸收峰为 H_2O 的振动吸收峰；970 cm^{-1}处的吸收峰为 Si-OH 振动吸收特征峰；2361 cm^{-1}处的吸收峰为空气中 CO_2的振动吸收特征峰；1047 cm^{-1}处的吸收峰为 Si—O 振动吸收特征峰，是热处理后原始纤维中的 Si—O—Si 键断裂所致。2971、2929、1381 cm^{-1}等处的吸收峰为 KBr 中的杂质峰。

FT-IR 红外测定结果与 Agarwal 的测量结果大致相同[10]，只是峰位略有偏移。其中 1112 cm^{-1}谱带归于 Si—O—Si 伸缩振动，该反射谱带位置移动主要是由 Si—O—Si 键角大小的变化决定。键角增大时，谱带移向高频波数，键角减少时谱带移向低频波数[11]。

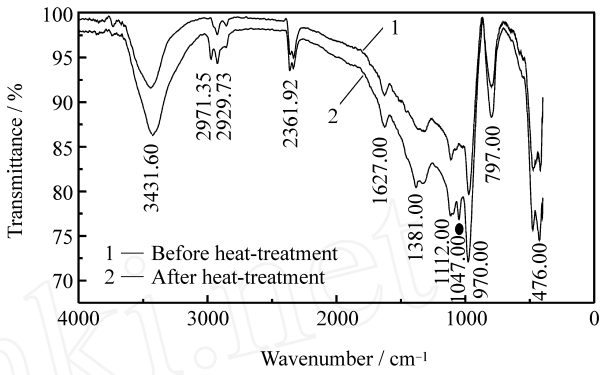


图 1　石英纤维红外透过光谱

Fig. 1　FT-IR spectra of the quartz fiber

红外分析可知，石英纤维中存在一定量的 Si—OH，主要是因为石英纤维是纯度很高的非晶 SiO_2相，很容易结合 H 形成 Si—OH 键。融石英纤维更因为制备过程中的 H_2保护气而形成大量 Si—OH。热处理可使石英纤维主链 Si—O—Si 结构断裂，使纤维网络断裂程度增加。

2.2　石英纤维 DSC 分析

石英纤维差热曲线如图 2 所示。从图中可明显看出差热曲线有 3 个吸热峰，1 个放热峰。650 ℃的吸热峰为石英纤维脱—OH 的过程；1050 ℃的吸热峰比较小，为石英纤维表面成核吸热峰；1150 ℃为石英纤维内部成核与结构重排共同作用的吸热峰，峰型宽大，吸热量很大，表现出纤维结构变化巨大；1290 ℃的放热峰为石英纤维大量析晶放热导致的。

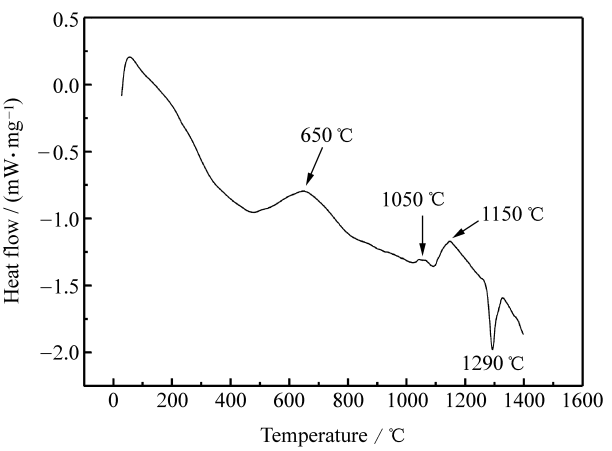


图 2　石英纤维 DSC 曲线

Fig. 2　DSC curve of the quartz fiber

玻璃析晶分为成核和晶体长大 2 个阶段，成核过程是吸热过程，晶化过程是放热过程。根据著名

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的塔曼曲线[12]，玻璃成核速率和晶化速率都有一个温度分布，玻璃成分不同，成核速率和晶化速率曲线形式也不同，有可能彼此分开。在差热分析曲线上即有可能呈现出吸热峰和放峰与核化温度和晶化温度相对应。因此在 DSC 测试时发现了相互独立的成核与析晶的吸热、放热峰。

DSC 曲线上最重要的是 1150 ℃的吸热峰，因为石英纤维与石英玻璃有明显的不同，直径只有 6～8 μm，表面能比较大。受气氛、杂质、灰尘等多种因素影响，表面首先成核，在表面成核的带动下，推动内部均匀成核。同时，由于纤维结构与析出相方石英结构非常接近，很容易发生结构重排，吸收大量热量，使吸热峰面积远高于表面非均匀成核的吸热峰面积。由前面红外测试可知，石英纤维结构 Si—O—Si 键角并非 180 °，Si、O 原子以 Si—O 四面体结构按无规则网络结构排列。石英纤维在受热过程中，键角发生变化，Si、O 原子重新排序，向 α-方石英结构转变，吸收了大量的热量。

2.3 石英纤维 XRD 分析

将石英纤维分别进行 950、1050、1150、1250、1350 和 1450 ℃热处理后，进行 X 射线衍射分析，得到如图 3 所示的 X 射线衍射图。可见，石英纤维的起始析晶温度为 950 ℃，析出晶体为单一的方石英相，随着温度升高析晶量呈上升趋势，在 1400 ℃左右出现极值，这比 Wagstaff[13] 等报道的块状石英玻璃析晶情况温度低得多。950～1050 ℃表面成核，同时有部分晶体产生，但是晶粒尺寸细小，晶粒形状不完整，表现在 XRD 谱上为衍射峰较低。1150 ℃后晶粒尺寸迅速增大，几乎达到完整晶形，同时内部仍在成核，只是成核数量和速度减少。1250～1350 ℃晶粒完整，不再长大，此时析晶量最大，衍射峰强最高。1450 ℃纤维软化，晶粒部分熔融，完整晶型遭到破坏，平均晶粒尺寸减小，衍射峰强度略有降低。

图 4 为热处理温度与石英纤维析晶峰强度的关系曲线，可以看出，石英纤维析晶过程经历了 2 个台阶过程，AB 段和 CD 段。结合石英纤维 DSC 曲线的 2 个成核吸热峰，可以确定石英纤维析晶经历了表面析晶和内部析晶 2 个过程。

前述 DSC 测试表明析晶放热峰外推起始温度为 1270 ℃，较 XRD 测试的大量析晶温度 1150 ℃高 120 ℃。这主要是由于升温速率不同造成的。热处理过程在硅钼高温炉中进行，升温速率 2 ℃/min，

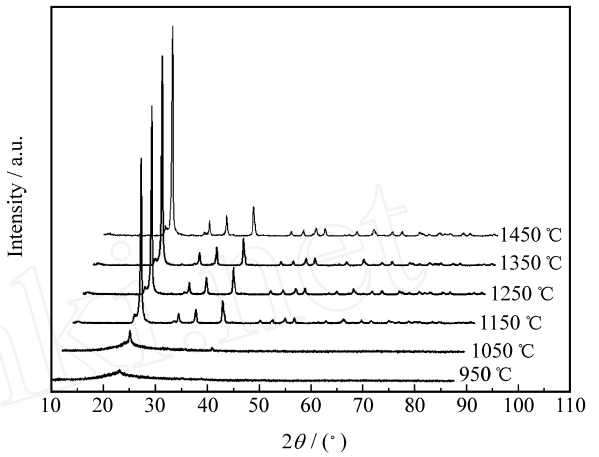


图 3 不同温度热处理后石英纤维的 XRD 图

Fig. 3 Quartz fiber XRD patterns after heat treatment at different temperatures

保温 1 h，而 DSC 测试升温速率为 20 ℃/min，连续升温。根据影响差热曲线形状的因素[14]，加热速率由 5 ℃/min 变化到 20 ℃/min 可使差热曲线向高温方向移动 100 ℃左右。DSC 测试过程因为连续加热，升温速率高，晶粒来不及长大，所以 DSC 测试只检测到非均匀成核吸热峰，而在 1270 ℃以前同时发生的晶体长大放热现象并没有被检测到。

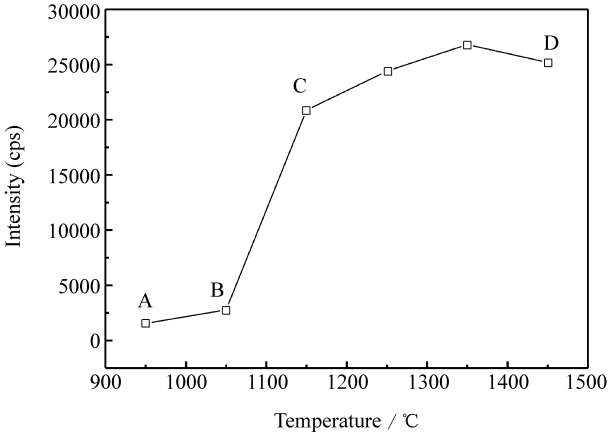
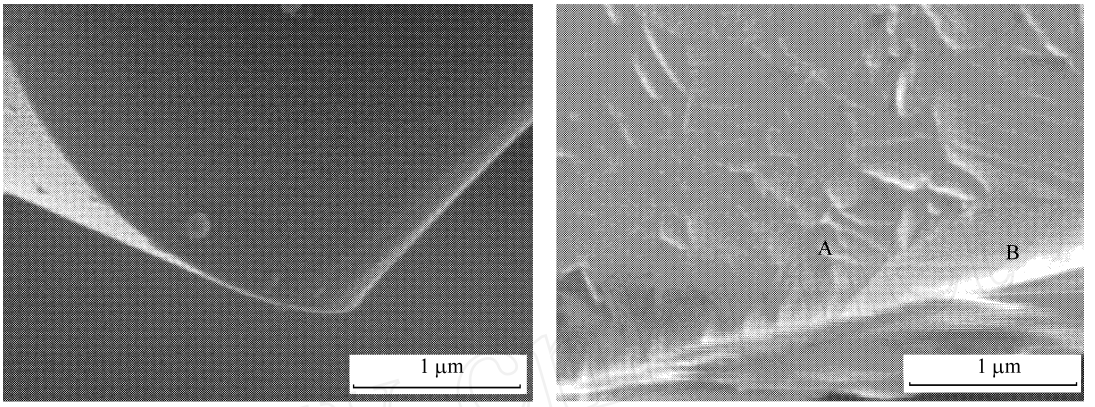


图 4 热处理温度与石英纤维析晶峰强度的关系

Fig. 4 Relationship between temperature and intensity of quartz fiber XRD pattern

同时，观察到 XRD 测试中 1150 ℃晶粒尺寸几乎长到完整晶型，理论上应该放热，但对应相同温度的 DSC 曲线却是一个明显的吸热峰，证明在晶粒长大的过程中同时存在成核现象。成核过程是一个吸热过程，晶粒长大析晶过程是放热过程。此过程中，成核吸热量大于晶粒长大析晶放热量，所以

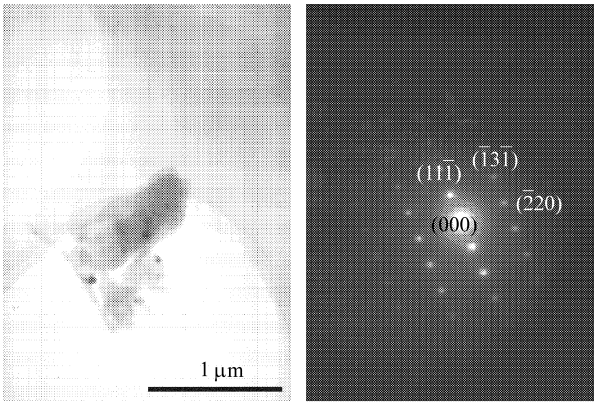
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) Original quartz fiber　　(b) Quartz fiber after 1150 ℃, 1 h heat treatment

图 5　石英纤维表面扫描电镜照片

Fig. 5　SEM photographs of the crystallization of the quartz fiber



(a) Crystallization production　　(b) SAD diagram of cristobalite

图 6　析晶产物透射电镜照片

Fig. 6　TEM photographs of the crystallization production

表现为 DSC 上的整体吸热现象。

2.4　石英纤维 SEM、TEM 观察

石英纤维析晶前表面光滑，透明，韧性良好，如图 5(a)所示。析晶后纤维收缩卷曲，韧性消失，表面析出条形白色方石英颗粒，如图 5(b)中 A 部分。质点重新布置，使纤维原整体性受到破坏，丧失原有的弹性结构，造成的应力从缩径处、晶界空位处释放，纤维发生断裂粉化。同时也看到由于析晶不完全，纤维表面还存在原纤维的玻璃态，如图 5(b)中的 B 部分。

将石英纤维热处理粉碎后于透射电镜下观察其析晶产物，如图 6 所示，析晶产物有类似于半条状条纹，这与文献[15]报道一致，但图像不是十分清晰。α-方石英相属立方晶系 Fd3m 空间群，a = 7.05 Å，(220)面间距为 2.49 Å，(111)面间距为 4.07 Å。经过衍射斑点的标定，计算结果 d_{220} = 2.45 Å，d_{111} = 4.02 Å，与标准方石英面间距吻合良好。

2.5　石英纤维析晶机理探讨

不同组成的玻璃其析晶能力各异，析晶机理也有所不同，组成越简单，析晶能力越强。玻璃态物质存在着原子(质点)“近程有序(原子团)”和“远程无序”排列。近程有序中的原子布置接近于晶格排列形状，远程无序不接近晶格的排列形状。所以在一定温度条件下，玻璃态纤维析晶首先从近程有序的原子团中的晶核开始。

析晶过程是原子杂乱排列向规则排列的过渡过程，是一种松散型向致密型过渡的过程。形成晶体增加的表面能也属于自由能的一部分。只要有条件，晶体总是要缩小自己的表面积，这也是晶粒长大的动力条件。固态物体晶格化过程中，是多个晶格同时形成过程。质点向晶格内充填后，其原有位置无法由其他质点充填，因此在纤维表面形成凹凸不平状。

Avrami 方程是研究玻璃相变过程的一个典型方程：$f = 1 - \exp(-kt^n)$。式中：f 为析晶分数；t 为保温时间；k 为与成核势垒及长大活化能有关的常数；n 为与析晶机理、成核位置及长大维数有关的常数。文献[9]报道了石英纤维的 n 值为 1.79～2.02，略高于 3/2。n = 3/2 表示析晶按零速形核，新相由小尺寸长大的扩散控制机理，即在孕育期内完成成核，在后期长大过程中不再有新核生成。石英纤维 n > 3/2，表示析晶机理并不完全如此，在晶体生长过程中新的晶核还在形成，只是形成速度越来越低，这与前述石英纤维经历表面析晶和内部析

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

晶理论相一致。

2.6 石英纤维析晶影响因素分析

石英纤维的独特结构和其界面性能，使其析晶能力明显强于石英玻璃，下面详细介绍影响石英纤维析晶的各种因素。

(1) 石英纤维结构。①石英纤维结构网络的断裂程度。DSC 测试表明 650 ℃石英纤维脱羟基吸热。—OH 以 H_2 和 H_2O 的形式脱去，使 Si—O—Si 键断裂为 Si—O 键，增加了结构网络的断裂程度，降低析晶温度。同时研究表明[16]，采用不同方法制备的石英纤维都含有一定数量的网络断键，并且都远高于块状石英玻璃。②石英纤维中所含网络变性体及中间体氧化物的作用。红外测试显示石英纤维中含有一定量的 Si—OH 键，—OH 为电场强度较大的网络变性体离子，由于对硅氧四面体的配位要求，使近程有序范围增加，容易产生局部积聚现象，使成核位增加，易于析晶。

(2) 界面。对于石英纤维，表面杂质、纤维-空气界面、气泡、表面浸润剂等均可以是相分界面。各相的分界面对析晶最有利，较易形成晶核而降低析晶温度。

(3) 外加剂。石英纤维制备过程中不可避免微量外加剂或杂质的进入，这些物质会促进晶体的生长。外加剂在晶体表面引起的不规则性犹如晶核的作用，纤维内部杂质还会增加界面处的流动性，使晶格更快地定向。

3 结 论

(1) 石英纤维析晶产物为单一的α-方石英相，起始析晶温度为 950 ℃, 1400 ℃左右达到析晶最大量，温度明显低于石英玻璃的析晶温度。

(2) 石英纤维表面首先成核，为内部成核提供了推动力；晶体生长受重排控制明显，在 DSC 曲线上有明显的结构重排吸热峰。

(3) 石英纤维结构中存在一定量的 Si—OH，使石英纤维近程有序区域增加，形成很好的成核位，易于成核，降低析晶温度；同时，Si—OH 脱 H 后，使石英纤维网络结构断裂较多，同样降低了析晶温度。

参考文献：

[1] 陈 虹，张联盟，李 勇，等. 三维编织 SiO_2基复合材料性能的研究 [J]. 硅酸盐学报，2003，31(10)：919 - 922.
Chen Hong, Zhang Lianmeng, Li Yong, et al. Study on the property of three-dimensional SiO_2composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(10): 919 - 922.

[2] 杨小波，黄玉东，张 杰，等. 磷酸盐基耐热复合材料的制备与性能 [J]. 化学与黏合，2005，27(2)：67 - 70.
Yang Xiaobo, Huang Yudong, Zhang Jie, et al. Preparation and properties of phosphate base heat-resisting composites [J]. Chemistry and Adhesion, 2005, 27(2): 67 - 70.

[3] Chawla N, Yahya K T, Holmes J W, et al. High frequency fatigue behavior of woven-fiber-fabric-reinforced polymer-derived ceramic-matrix composites [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(5): 1221 - 1230.

[4] Qi Gongjin, Zhang Changrui, Hu Haifeng, et al. Crystallization behavior of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composite [J]. J Crystal Growth, 2005, 284: 293 - 296.

[5] Li H, Tomozawa M, Lou V K. Effects of nitrogen and carbon ion implantation on decutrification of silica glasses [J]. J Non-Cryslalline Solid, 1993, 168: 56 - 63.

[6] Wagstaff F E, Richards K J. Preparation and crystallization behavior of oxygen-deficient vitreous silica [J]. J Am Ceram Soc, 1965, 48(7): 382 - 383.

[7] Bihuniak P P, Calabrese A, Erwin E. Effect of trace impurity levels on the viscosity of vitreous silica [J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66(8): 134 - 135.

[8] Bihuniak P P. Effect of trace impurities on divitrification of vitreous silica [J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66(10): 188 - 198.

[9] 温广武，雷廷权，周 玉. 不同形态石英玻璃的析晶动力学研究 [J]. 材料科学与工艺，2001，9(1)：1 - 5.
Wen Guangwu, Lei Tingquan, Zhou Yu. Crystallization kinetics of different morphologies of fused silica glass [J]. Materials Science & Technology, 2001, 9(1): 1 - 5.

[10] Agarwal A, Tomozawa M. Correlation of silica glass properties with the infrared spectra [J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 209: 166 - 174.

[11] Agarwal A, Tomozawa M. Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass [J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 209: 264 - 272.

[12] 浙江大学，武汉工业大学，上海化工学院，等. 硅酸盐物理化学 [M]. 北京：中国建筑工业出版社，1979：95.
Zhejiang University, Wuhan Polytechnic University, Shanghai Institute of Chemical Technology, et al. Physical chemistry of silicate [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 1979: 95.

[13] Wagstaff F E. Crystallization and melting kinetics of cristobalite [J]. J Am Ceram Soc, 1969, 52(12): 650 - 654.

[14] 南京玻璃纤维研究设计院. 玻璃测试技术 [M]. 北京：中国建筑工业出版社，1987：89 - 90.
Nanjing Fiberglass Research & Design Institute. The testing technology of glass [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 1987: 89 - 90.

[15] 常 春，陈传忠，孙文成. SiC 的高温抗氧化性分析 [J]. 山东大学学报(工学版)，2002，6(32)：581 - 585.
Chang Chun, Chen Chuanzhong, Sun Wenchen. Oxidation resistance analysis of silicon carbide at high temperature [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2002, 6(32): 581 - 585.

[16] 周万城，傅恒志，张立同，等. 不同方法制备的高纯 SiO_2纤维的结构及其形成 [J]. 硅酸盐学报，1995，23(5)：565 - 570.
Zhou Wancheng, Fu Hengzhi, Zhang Litong, et al. Structure and its formation of high purity silica fibers made by different methods [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1995, 23(5): 565 - 570.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net